



#4 1765

35.C15222

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:	)	
ATSUSHI KOIKE, ET AL.	)	Examiner: Not Yet Available
Application No.: 09/818,640	)	Group Art Unit: 1762
Filed: March 28, 2001	)	
For: METHOD AND APPARATUS	)	
FOR DEPOSITED FILM	)	July 16, 2001

Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

CLAIM TO PRIORITY

RECEIVED  
JUL 19 2001  
TC 1700 MAIL ROOM

Sir:

Applicants hereby claim priority under the International Convention and all rights to which they are entitled under 35 U.S.C. § 119 based upon the following Japanese Priority Application:

2000-091199 (Pat.), filed March 29, 2000.

A certified copy of the priority document is enclosed.

Applicants' undersigned attorney may be reached in our New York office by telephone at (212) 218-2100. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

Respectfully submitted,

Sandra A. Bauer  
Attorney for Applicants

Registration No. 29,767

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO  
30 Rockefeller Plaza  
New York, New York 10112-3801  
Facsimile: (212) 218-2200

NY\_MAIN 183753 v 1



CF0 15222 US

FN/shi

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 3月29日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-091199

出 願 人

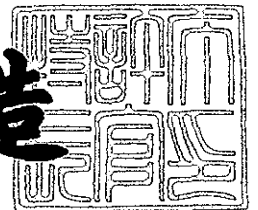
Applicant(s):

キヤノン株式会社

2001年 4月20日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3033059

【書類名】 特許願

【整理番号】 4035069

【提出日】 平成12年 3月29日

【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦 殿

【国際特許分類】 C23C 16/50  
G03G 5/08  
H01L 21/205

【発明の名称】 堆積膜形成方法及び堆積膜形成装置

【請求項の数】 20

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
キヤノン株式会社内

【氏名】 小池 淳

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
キヤノン株式会社内

【氏名】 青田 幸人

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
キヤノン株式会社内

【氏名】 金井 正博

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
キヤノン株式会社内

【氏名】 須貝 浩士

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代表者】 御手洗 富士夫

【代理人】

【識別番号】 100105289

【弁理士】

【氏名又は名称】 長尾 達也

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 038379

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703875

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 堆積膜形成方法及び堆積膜形成装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 排気手段を備えた真空容器内に放電電極を設け、水素ガスおよび少なくとも Si 元素を含有する堆積膜の原料ガスを供給し、前記放電電極に高周波電力を供給して前記原料ガスをプラズマ化し、前記真空容器内の基板上にプラズマ CVD 法により堆積膜を形成する堆積膜形成方法において、

前記真空容器内のプラズマ中に補助電極を配置し、該補助電極に周期的に変動する電圧を放電を起こすことなく印加し、堆積膜を形成することを特徴とする堆積膜形成方法。

【請求項 2】 前記補助電極に印加する電圧は、最大振幅が 80 V 以下の電圧であることを特徴とする請求項 1 に記載の堆積膜形成方法。

【請求項 3】 前記電圧の最大振幅は、20 V 乃至 80 V であることを特徴とする請求項 2 に記載の堆積膜形成方法。

【請求項 4】 前記電圧の最大振幅は、20 V 乃至 60 V であることを特徴とする請求項 2 に記載の堆積膜形成方法。

【請求項 5】 前記補助電極に周期的に変動する電圧を印加するに際し、該周期的に変動する電圧の少なくとも一周期中のある期間だけ、前記原料ガスによるプラズマの電位よりも低い電圧を印加することを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の堆積膜形成方法。

【請求項 6】 前記補助電極が、少なくとも前記原料ガスの流れ方向に複数個配置されていることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の堆積膜形成方法。

【請求項 7】 前記放電電極に供給される高周波電力は、周波数が 10 kHz 乃至 500 MHz であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の堆積膜形成方法。

【請求項 8】 前記補助電極に印加される高周波電力は、周波数が 100 kHz 以上の高周波電力であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の堆積膜形成方法。

【請求項 9】前記補助電極が、前記真空容器内の基板に対して、対向面積が少なく、エッジのない、体積の小さい電極で形成されることを特徴とする請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の堆積膜形成方法。

【請求項 10】前記補助電極が、高融点金属等の高強度材による小径化された丸棒等によって形成されることを特徴とする請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の堆積膜形成方法。

【請求項 11】排気手段を備えた前記真空容器と、該真空容器内に設けられた成膜用の原料ガスを供給する原料ガス供給手段及び該原料ガスをプラズマ化するための放電電極と、該放電電極に高周波電源からの高周波電力を印加するための電力導入手段を有し、該真空容器内の基板上にプラズマ CVD 法により堆積膜を形成する堆積膜形成装置において、

前記真空容器内の基板と該基板と対向して設けられた前記放電電極との間に補助電極を配置し、該補助電極に周期的に変動する電圧を放電を起こすことなく印加可能とした電圧印加手段を有することを特徴とする堆積膜形成装置。

【請求項 12】前記補助電極に電圧を印加する電圧印加手段は、最大振幅が 80 V 以下の電圧を印加するように構成されていることを特徴とする請求項 11 に記載の堆積膜形成装置。

【請求項 13】前記電圧の最大振幅が、20 V 乃至 80 V の電圧を印加するように構成されていることを特徴とする請求項 12 に記載の堆積膜形成装置。

【請求項 14】前記電圧の最大振幅が、20 V 乃至 60 V の電圧を印加するように構成されていることを特徴とする請求項 12 に記載の堆積膜形成装置。

【請求項 15】前記補助電極に電圧を印加する電圧印加手段は、前記周期的に変動する電圧の少なくとも一周期中のある期間だけ、前記原料ガスによるプラズマの電位よりも低い電圧を印加するように構成されていることを特徴とする請求項 11～14 のいずれか 1 項に記載の堆積膜形成装置。

【請求項 16】前記補助電極が、少なくとも前記原料ガスの流れ方向に複数個配置されていることを特徴とする請求項 11～15 のいずれか 1 項に記載の堆積膜形成装置。

【請求項 17】前記高周波電源は、周波数が 10 kHz 乃至 500 MHz の

高周波電力を前記放電電極に供給する高周波電源であることを特徴とする請求項 1 1 ~ 1 6 のいずれか 1 項に記載の堆積膜形成装置。

【請求項 1 8】前記補助電極に電圧を印加する電圧印加手段は、周波数が 1 0 0 k H z 以上の高周波電力を印加するように構成されていることを特徴とする請求項 1 1 ~ 1 7 のいずれか 1 項に記載の堆積膜形成装置。

【請求項 1 9】前記補助電極が、前記真空容器内の基板に対して、対向面積が少なく、エッジのない、体積の小さい電極で形成されていることを特徴とする請求項 1 1 ~ 1 8 のいずれか 1 項に記載の堆積膜形成装置。

【請求項 2 0】前記補助電極が、高融点金属等の高強度材による小径化された丸棒等によって形成されていることを特徴とする請求項 1 1 ~ 1 8 のいずれか 1 項に記載の堆積膜形成装置。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は堆積膜形成方法及び堆積膜形成装置に関し、例えばプラズマ C V D 法による薄膜半導体および光起電力素子の成膜方法および成膜装置に係るものであって、アモルファスシリコンやアモルファス合金を用いた太陽電池等の光起電力素子の半導体薄膜の成膜方法および成膜装置に関するものである。より詳細には、成膜速度を高く維持しながら、大面積に良質かつ均質なアモルファスシリコン系堆積膜を形成するための成膜方法および成膜装置の実現を目指すものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

プラズマ C V D 法によって作製されるアモルファスシリコンは、結晶シリコンや多結晶シリコンと比較して大面積の半導体デバイスを比較的容易に形成する事が出来る。そのため、アモルファスシリコン膜は、大きな面積を必要とする半導体デバイス、具体的には、太陽電池、複写機の感光ドラム、ファクシミリのイメージセンサー、液晶ディスプレイ用の薄膜トランジスタ等に多く用いられている。

【 0 0 0 3 】



アモルファスシリコン膜の形成は、一般に $\text{SiH}_4$ や $\text{Si}_2\text{H}_6$ 等の $\text{Si}$ を含有する原料ガスを高周波放電によって分解してプラズマ状態にし、該プラズマ中に置かれた基板上に成膜するプラズマCVD法によっている。

プラズマCVD法によって大面積にアモルファスシリコン膜を形成する場合、従来、RF周波数（13.56MHz近傍）の高周波が一般に用いられてきた。しかし、近年、基板が大型化するデバイスの要請をうけて大面積対応を試みたCVD装置においては、従来の小面積対応装置では許容範囲内であった“膜質の不均一性”という問題が顕在化している。

【0004】

また生産性の向上という観点から、成膜速度の高速化も基板の大型化とともに強く求められるようになってきており、次に述べる幾つかの方法が実施されている。

典型的なものは

- ① $\text{SiH}_4$ や $\text{Si}_2\text{H}_6$ 等の原料ガスの流量を増やす方法、
- ②高周波放電の電力を高める方法などであり、また、
- ③VHF周波数（約30～300MHz）を用いたプラズマCVD等も、有力な技術として注目されている。

【0005】

例えば、Amorphous Silicon Technology 1992 p. 15～26 (Materials Research Society Symposium Proceedings Volume 258) には放電周波数を13.56MHzのRFからVHF周波数にすることによって、成膜速度を格段に高めることができ、高速で良好な堆積膜を形成可能になると報告されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、大面積成膜においては、上記のいずれの方法においても、成膜速度を増加させるという点においては有効であるものの、前述の膜質均一性に関しては、必ずしも有効なものとはいえず、加えて、全体の膜質を低下させるとい

った点等に問題を有している。

【 0 0 0 7 】

そこで、本発明は、上記課題を解決し、大面積にわたって高品質で優れた均一性を有するアモルファスシリコン系堆積膜を、高速で成膜することが可能な堆積膜形成方法及び堆積膜形成装置を提供することを目的とするものである。

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記課題を達成するために、つぎの（１）～（２０）のように構成した堆積膜形成方法及び堆積膜形成装置を提供するものである。

（１）排気手段を備えた真空容器内に放電電極を設け、水素ガスおよび少なくとも Si 元素を含有する堆積膜の原料ガス（以下、水素ガスを含めて“原料ガス”と呼ぶ）を供給し、前記放電電極に高周波電力を供給して前記原料ガスをプラズマ化し、前記真空容器内の基板上にプラズマ CVD 法により堆積膜を形成する堆積膜形成方法において、

前記真空容器内のプラズマ中に補助電極を配置し、該補助電極に周期的に変動する電圧を放電を起こすことなく印加し、堆積膜を形成することを特徴とする堆積膜形成方法。

（２）前記補助電極に印加する電圧は、最大振幅が 80 V 以下の電圧であることを特徴とする上記（１）に記載の堆積膜形成方法。

（３）前記電圧の最大振幅は、20 V 乃至 80 V であることを特徴とする上記（２）に記載の堆積膜形成方法。

（４）前記電圧の最大振幅は、20 V 乃至 60 V であることを特徴とする上記（２）に記載の堆積膜形成方法。

（５）前記補助電極に周期的に変動する電圧を印加するに際し、該周期的に変動する電圧の少なくとも一周期中のある期間だけ、前記原料ガスによるプラズマの電位（プラズマ電位）よりも低い電圧を印加することを特徴とする上記（１）～（４）のいずれかに記載の堆積膜形成方法。

（６）前記補助電極が、少なくとも前記原料ガスの流れ方向に複数個配置されていることを特徴とする上記（１）～（５）のいずれかに記載の堆積膜形成方法。

(7) 前記放電電極に供給される高周波電力は、周波数が 1 0 k H z 乃至 5 0 0 M H z であることを特徴とする上記 (1) ~ (6) のいずれかに記載の堆積膜形成方法。

(8) 前記補助電極に印加される高周波電力は、周波数が 1 0 0 k H z 以上の高周波電力であることを特徴とする上記 (1) ~ (7) のいずれかに記載の堆積膜形成方法。

(9) 前記補助電極が、前記真空容器内の基板に対して、対向面積が少なく、エッジのない、体積の小さい電極で形成されることを特徴とする上記 (1) ~ (8) のいずれかに記載の堆積膜形成方法。

(10) 前記補助電極が、高融点金属等の高強度材による小径化された丸棒等によって形成されることを特徴とする上記 (1) ~ (8) のいずれかに記載の堆積膜形成方法。

(11) 排気手段を備えた前記真空容器と、該真空容器内に設けられた成膜用の原料ガスを供給する原料ガス供給手段及び該原料ガスをプラズマ化するための放電電極と、該放電電極に高周波電源からの高周波電力を印加するための電力導入手段を有し、該真空容器内の基板上にプラズマ C V D 法により堆積膜を形成する堆積膜形成装置において、

前記真空容器内の基板と該基板と対向して設けられた前記放電電極との間に補助電極を配置し、該補助電極に周期的に変動する電圧を放電を起こすことなく印加可能とした電圧印加手段を有することを特徴とする堆積膜形成装置。

(12) 前記補助電極に電圧を印加する電圧印加手段は、最大振幅が 8 0 V 以下の電圧を印加するように構成されていることを特徴とする上記 (11) に記載の堆積膜形成装置。

(13) 前記電圧の最大振幅が、2 0 V 乃至 8 0 V の電圧を印加するように構成されていることを特徴とする上記 (12) に記載の堆積膜形成装置。

(14) 前記電圧の最大振幅が、2 0 V 乃至 6 0 V の電圧を印加するように構成されていることを特徴とする上記 (12) に記載の堆積膜形成装置。

(15) 前記補助電極に電圧を印加する電圧印加手段は、前記周期的に変動する電圧の少なくとも一周期中のある期間だけ、前記原料ガスによるプラズマの電位

よりも低い電圧を印加するように構成されていることを特徴とする

上記（１１）～（１４）のいずれかに記載の堆積膜形成装置。

（１６）前記補助電極が、少なくとも前記原料ガスの流れ方向に複数個配置されていることを特徴とする上記（１１）～（１５）のいずれかに記載の堆積膜形成装置。

（１７）前記高周波電源は、周波数が１０ｋＨｚ乃至５００ＭＨｚの高周波電力を前記放電電極に供給する高周波電源であることを特徴とする

上記（１１）～（１６）のいずれかに記載の堆積膜形成装置。

（１８）前記補助電極に電圧を印加する電圧印加手段は、周波数が１００ｋＨｚ以上の高周波電力を印加するように構成されていることを特徴とする

上記（１１）～（１７）のいずれかに記載の堆積膜形成装置。

（１９）前記補助電極が、前記真空容器内の基板に対して、対向面積が少なく、エッジのない、体積の小さい電極で形成されていることを特徴とする

上記（１１）～（１８）のいずれかに記載の堆積膜形成装置。

（２０）前記補助電極が、高融点金属等の高強度材による小径化された丸棒等によって形成されていることを特徴とする上記（１１）～（１８）のいずれかに記載の堆積膜形成装置。

#### 【０００９】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の実施の形態においては、上記構成を適用することにより、大面積にわたって高品質で優れた均一性を有するアモルファスシリコン系堆積膜を、高い成膜速度で形成することが可能となるが、それは本発明者らが、種々検討を重ねた結果、これら膜質に関わる問題がＳｉ元素を含有するガスから生成される堆積膜の前駆体に対する水素ラジカルの割合の変化であることを突き止めたことに基づくものである。すなわち、これらの割合を是正することで、大面積で高速成膜時の膜質均一性の悪化や、全面に生じる膜質の低下を低減することが可能となる。

#### 【００１０】

つぎに、これらについて、更に詳細に説明する。

まず、上記構成において、真空容器内のプラズマ中に補助電極を配置し、該補助

電極に周期的に変動する電圧を放電を起こすことなく印加し、堆積膜を形成するように構成することで、形成される電界がプラズマ中の電子を約  $16\text{ eV}$ （水素分子の最大解離断面積を与えるエネルギー）に加速し、水素ラジカルを高効率で生成することが可能となる。この際、電位の周期的な変動は補助電極近傍への電子の進入を妨げるイオンシースの定常的な形成を防ぐためであり、これによって一周期毎に電極近傍に電子を戻しては電極を中心とした放射状（方向）に電子を弾き飛ばすといった、多数の電子の定常的且つ効果的な加速を実現することができる。

## 【 0 0 1 1 】

ただし、印加電圧の最大振幅が  $80\text{ V}$  を越えるとプラズマの生成条件によっては、電圧の最大時に放電を起こしてしまうことになるため、ここで重要なことは、放電を起こすことなく、電界を形成することであり、これによって電子を“より効果的に水素分子の分解ができる”エネルギーにまで加速することが可能となる。すなわち、放電を起こさないことで、電極の加熱は極めて僅かで、また電極を流れる電流量も極少なくすることができる。このことは電極形態が熱的にも、電流的にもシンプルでスマートであることを許容し、基板近傍に電極を配置しても、基板上の堆積膜に電極の痕跡を残さないことが可能となる。

## 【 0 0 1 2 】

また、補助電極に周期的に変動する電圧を印加するに際し、該周期的に変動する電圧の少なくとも一周期中のある期間だけ、原料ガスによるプラズマの電位よりも低い電圧を印加するように構成することで、既存のプラズマを乱すことの少ない最小の電圧振幅で、電子を効率よく加速することが可能となる。

## 【 0 0 1 3 】

一般に知られているように、プラズマ中に電極を設けて電位を印加するとき、印加電圧がプラズマ電位よりも高ければ電極表面には電子によるシース（電子シース）が、プラズマ電位よりも低ければイオンによるシース（イオンシース）が形成される。これらのシースは空間電荷の密度分布であるから、電界を伴っており、この電界強度はプラズマ電位からの電位差が等しければプラズマ電位よりも低い電位を印加したときにより大きくなる（電子とイオンの質量差に基づく）。

つまり、この電界によって電子により大きなエネルギーを与えようとするならば、電極にプラズマ電位よりも低い電位を印加することが有効である。しかし、この電圧の印加で電極近傍の電子がすべて弾き飛ばされてしまうと（イオンシースが形成されると）当然それ以降新たな電子は電界のために電極近傍には近づけないため、電子へのエネルギー付与は停止する。

したがって、ここでは、印加電圧をプラズマ電位近くに戻すことにより電極近傍に電子を戻し、再びプラズマ電位よりも低い電圧を印加するといった、周期的な印加をすることで、この問題を解決した。

#### 【 0 0 1 4 】

これまで、例えば特開平 5 - 2 4 9 9 2 号公報、特許第 2 8 1 9 0 3 0 号公報、特許第 2 8 1 9 0 3 1 号公報等の開示されている通り、プラズマ中に電極を配置して様々な電力、電位を印加、発生する定常電界（ほとんど変化しない直流的電界）でイオンのエネルギーを制御しようとするものは多数あった。しかしながら、本発明のように、水素ラジカル生成のために電子を加速（高エネルギー化）する、電子の加速手段として周期的な電界を印加するものはなかった。本発明は、イオンの追従できない（イオンにエネルギーを与えない）高周波電界で、電子だけに特定（水素を最高効率で分解する）のエネルギーを与えることで、水素ラジカルを効率よく生成するという、従来の公知技術とは一線を画するものである。

#### 【 0 0 1 5 】

また、補助電極を少なくとも原料ガスの流れ方向に複数個配置することにより、プラズマ中での水素ラジカル量がガスの流れの上流から下流に向かって変化する濃度勾配を是正することができる。このガスの流れ方向の水素ラジカルの濃度勾配は一般的なプラズマの電子温度が水素分子の解離エネルギーに対して低いことが原因であると考えられる。この場合、S i 元素を含有する原料ガスはその解離エネルギーが電子温度と同程度以下であるため、ガス流量と放電電力の調整により、プラズマの全領域において概ね前駆体濃度を均一化することができる。

#### 【 0 0 1 6 】

また、放電電極に印加される高周波電力の周波数としては、原料ガスの分解が

効率よく行なえ、大面積に均一なプラズマを生起し得る周波数の範囲として、好ましくは10kHzから500MHz、より好ましくは1MHzから200MHzに設定される。すなわち、約10kHzより低い周波数では原料ガスの分解効率が低く、約500MHzより高い周波数では電極による放電が困難で大面積に均一なプラズマを得ることが難しい。

## 【0017】

また、補助電極に印加される周期的に変動する電圧の波形としては、補助電極が概ねプラズマ電位から、より低い電位に変化する間に電子を加速する必要上、立ち下がりの急峻なことが必須であることから矩形波、台形波等の波形が適している。

なお、この際の補助電極への印加電圧の周波数は、下限はイオンの不必要な移動（高エネルギー化）を誘起しないよう、好ましくは100kHz以上、より好ましくは1MHz以上に設定され、上限は電子の捕捉周波数以下であることから、好ましくは5GHz以下、より好ましくは500MHz以下に設定される。

## 【0018】

また、補助電極への印加電圧の最大振幅は、80V以下に設定されるが、水素分子の最大解離断面積が約16eVであること、プラズマ中への電界の浸透、減衰の程度を考慮し、好ましくは20V及至80Vに、より好ましくは20V及至60Vに設定される。

そしてまた、ここでの印加電圧の最大値のプラズマ電位との電位差は、加速に預かる電子の数を最大にするために、好ましくは20V以内に、より好ましくは5V及至15Vに設定される。

また、ここでの補助電極の形態としては、丸棒状、角棒状、板状等が考えられるが、できる限り基板との対向面積の少ない、エッジの無い、体積の小さなものが、異常放電やガスの乱流化、また補助電極からの熱の輻射等の原因となり難いことから、高融点金属材料等の高強度材を用いた上で、出来るだけ小径化した丸棒等が好適である。

## 【0019】

また、原料ガスとしては、少なくともシリコン原子を含有したガス化し得る化

化合物を含むガスであり、ゲルマニウム原子を含有したガス化し得る化合物、炭素原子を含有したガス化し得る化合物等、及び該化合物の混合ガスを含有しているもよい。

## 【0020】

具体的にシリコン原子を含有するガス化し得る化合物としては、鎖状または環状シラン化合物が用いられ、具体的には、例えば、 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ 、 $\text{SFH}_3$ 、 $\text{SiF}_2\text{H}_2$ 、 $\text{SiF}_3\text{H}$ 、 $\text{Si}_3\text{H}_8$ 、 $\text{SiD}_4$ 、 $\text{SiHD}_3$ 、 $\text{SiH}_2\text{D}_2$ 、 $\text{SiH}_3\text{D}$ 、 $\text{SiFD}_3$ 、 $\text{SiF}_2\text{D}_2$ 、 $\text{Si}_2\text{D}_3\text{H}_3$ 、 $(\text{SiF}_2)_5$ 、 $(\text{SiF}_2)_6$ 、 $(\text{SiF}_2)_4$ 、 $\text{Si}_2\text{F}_6$ 、 $\text{Si}_3\text{F}_8$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_2\text{F}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_3\text{F}_3$ 、 $\text{SiCl}_4$ 、 $(\text{SiCl}_2)_5$ 、 $\text{SiBr}_4$ 、 $(\text{SiBr}_2)_5$ 、 $\text{Si}_2\text{C}_{16}$ 、 $\text{SiHCl}_3$ 、 $\text{SiH}_2\text{Br}_2$ 、 $\text{SiH}_2\text{C}_2$ 、 $\text{Si}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ などのガス状態または容易にガス化し得るものが挙げられる。尚、ここで、Dは重水素を表す。

具体的にゲルマニウム原子を含有するガス化し得る化合物としては $\text{GeH}_4$ 、 $\text{GeD}_4$ 、 $\text{GeF}_4$ 、 $\text{GeFH}_3$ 、 $\text{GeF}_2\text{H}_2$ 、 $\text{GeF}_3\text{H}$ 、 $\text{GeHD}_3$ 、 $\text{GeH}_2\text{D}_2$ 、 $\text{GeH}_3\text{D}$ 、 $\text{Ge}_2\text{H}_6$ 、 $\text{Ge}_2\text{D}_6$ 等が挙げられる。

具体的に炭素原子を含有するガス化し得る化合物としては、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CD}_4$ 、 $\text{C}_1\text{H}_{2n+2}$  (nは整数)、 $\text{C}_2\text{H}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 等が挙げられる。また、価電子制御するためにp型層またはn型層に導入される物質としては周期率表第III族原子及び第V族原子が挙げられる。

## 【0021】

第III族原子導入用の出発物質として有効に使用されるものとしては、具体的にはホウ素原子導入用としては、 $\text{B}_2\text{H}_6$ 、 $\text{B}_4\text{H}_{10}$ 、 $\text{B}_5\text{H}_{11}$ 、 $\text{B}_6\text{H}_{10}$ 、 $\text{B}_6\text{H}_{12}$ 、 $\text{B}_6\text{:H}_{14}$ 等の水素化ホウ素、 $\text{BF}_3$ 、 $\text{BCl}_3$ 等のハロゲン化ホウ素等を挙げることができる。このほかに $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{GaCl}_3$ 、 $\text{InCl}_3$ 、 $\text{TlCl}_3$ 等も挙げることができる。特に、 $\text{B}_2\text{H}_6$ 、 $\text{BF}_3$ が適している。

## 【0022】

第V族原子導入用の出発物質として有効に使用されるのは、具体的には磷原子導入用としては、 $\text{PH}_3$ 、 $\text{P}_2\text{H}_4$ 等の水素化磷、 $\text{PH}_4\text{I}$ 、 $\text{PF}_3$ 、 $\text{PF}_5$ 、 $\text{PCl}_3$ 、 $\text{PCl}_5$ 、 $\text{PBr}_3$ 、 $\text{PBr}_5$ 、 $\text{PI}_3$ 等のハロゲン化磷が挙げられる。このほ



か、 $\text{AsH}_3$ 、 $\text{AsF}_3$ 、 $\text{AsCl}_3$ 、 $\text{AsBr}_3$ 、 $\text{AsF}_5$ 、 $\text{SbH}_3$ 、 $\text{SbF}_3$ 、 $\text{SbF}_5$ 、 $\text{SbCl}_3$ 、 $\text{SbCl}_5$ 、 $\text{BiH}_3$ 、 $\text{BiCl}_3$ 、 $\text{BiBr}_3$ 等も挙げる事ができる。特に $\text{PH}_3$ 、 $\text{PF}_3$ が適している。

また、前記ガス化し得る化合物を $\text{H}_2$ 、 $\text{He}$ 、 $\text{Ne}$ 、 $\text{Ar}$ 、 $\text{Xe}$ 、 $\text{Kr}$ 等のガスで適宜希釈して成膜室に導入しても構わない。

### 【0023】

また、ここでの堆積膜形成方法を実施するにあたっては、各種の堆積膜形成装置を用いることができるが、例えば図1に模式図を示した構成の装置を挙げる事ができる。

図1に示した装置では、基板と基板に対向した放電電極の間に棒状の補助電極を配置し、これに周期的に変動する電圧を印加する構成になっている。

図1において、真空容器101の内部で、導電性基板102は導電性の基板ホルダー103にセットされ、真空容器と共に電氣的に接地されている。基板ホルダー103内にはヒーター104が設けられ、基板102は所定温度に加熱される。

基板102に対向した位置には平板状の放電電極105が設けられ、放電電極105にはガード電極106が設けられている。

放電電極105には、高周波電源107が整合回路108、ブロッキングコンデンサー109を介して接続されている。補助電極110には、高周波信号発生器112が、電力増幅器111を介して接続されている。

また真空容器101には、原料ガスを供給手段114に接続された原料ガス導入管115と、真空排気手段116に接続された排気管117が設けられ、原料ガスの導入と排気が行われる。尚、118は排気管に設けられたバルブである。

### 【0024】

#### 【実施例】

以下、本発明に係るプラズマCVD法によるアモルファスシリコン系堆積膜の形成方法の実施例について説明するが、本発明は、これらの実施例によって何ら限定されるものではない。

#### 【実施例1】

実施例 1 では図 1 に示した構成の堆積膜形成装置を用い、補助電極 110 には、周期的に変動する電圧を印加した。そして、電圧の最大振幅に対する基板近傍の水素ラジカル ( $H^*$ ) 及び  $SiH^*$  の生成量の変化を調べた。また、従来の補助電極を設置しない堆積膜形成方法と比較した。

#### 【0025】

以下では、作成手順に従い、製作方法について詳述する。

(1) 図 1 に示した装置において、先ず、ステンレス製の基板ホルダー 103 に、30cm 角、0.15mm 厚のステンレス基板 102 (SUS430-BA) が接地状態になる様にセットして、真空容器 101 内を排気手段 116 により 1Pa 以下に一度真空排気した。

(2) 引き続き排気を行いながら、ガス供給手段 114 からガス導入管 115 を介して He ガスを 100sccm 導入し、排気弁 118 の開度を調整することで真空容器 101 の内圧を 100Pa に維持した。

(3) 上記 (2) の状態で、基板ホルダー 103 内のヒーター 104 により、基板 102 を 300℃ に約 60 分間加熱した。基板 102 が十分に均一に加熱されたら、引き続き加熱しつつ、He ガスの導入を停止し、ガス供給手段からの原料ガスを  $SiH_4$  と  $H_2$  の混合ガスに切り替えた。 $SiH_4$  ガスの流量は 300sccm、 $H_2$  ガスの流量は 1200sccm、真空容器 101 の内圧は 266Pa に設定した。

(4) 次に、基板 102 に 1.5cm の距離をおいて対向するアルミニウム製の放電電極 105 に、高周波電源 107 から、整合回路 108、ブロッキングコンデンサー 109 を介して 40MHz の高周波電力 500W を供給した。尚、補助電極にはステンレス製丸棒 ( $\phi 5mm$ 、長さ 35cm) を用い、放電電極と基板の中央にそれぞれに対して平行且つ、ガスの流れに対しては概ね直交するように設置した。また、周波数 1MHz、デューティー比 50% の矩形波を、最大電圧がプラズマ電位の 5V 下になるように印加した。高周波電力の供給により、真空容器 101 内にグロー放電を発生させ、原料ガスをプラズマ分解して、基板 102 上にアモルファスシリコン膜を堆積させた。

尚、補助電極の表面電位は、オシロスコープ 113 によって測定し、基板近傍の

水素ラジカル量はプラズマ分光測定装置により、656nmの発光をリアルタイムでモニターすることにより行なった。

## 【0026】

図2は、補助電極への印加電圧振幅に対する水素ラジカル(H\*)量を示す656nmの発光強度とSiHラジカル量を示す414nmの発光強度を調べた結果を示すグラフである。図2では、補助電極を設置していない状態でのH\*及びSiH\*の発光強度をそれぞれ1とした相対値で示した。

図2から、本実施例の堆積膜形成方法、すなわち、電圧振幅を80V以下とすることで、SiH\*の量を変化させることなく、H\*の量を制御することが可能となることが分かる。

## 【0027】

## [実施例2]

実施例2では、放電電極に供給する高周波電力の周波数を60MHzにて行なった以外は実施例1と同様(その外に下記の2条件も異なる)の手順で、電圧の最大振幅に対する基板近傍の水素ラジカル(H\*)及びSiH\*の生成量の変化を調べた。また、従来の補助電極を設置しない堆積膜形成方法と比較した。

## ○異なる条件

(原料ガス) SiH<sub>4</sub>: 300 sccm, H<sub>2</sub>: 600 sccm

(圧力) 133 Pa

図3は、補助電極への印加電圧振幅に対する水素ラジカル(H\*)量を示す656nmの発光強度とSiHラジカル量を示す414nmの発光強度を調べた結果を示すグラフである。図3でも、補助電極を設置していない状態でのH\*及びSiH\*の発光強度をそれぞれ1とした相対値で示した。

図3から、本実施例の堆積膜形成方法、すなわち、電圧振幅を80V以下とすることで、SiH\*の量を変化させることなく、H\*の量を制御することが可能となることが分かる。

## 【0028】

## [実施例3]

実施例3では、実施例1と同様の条件及び手順で、補助電極に印加する矩形波

(周波数 1 MHz、デューティ比 50%、電圧振幅 35 V) のプラズマ電位に対する電位差 (プラズマ電位 - 最小電位 : 図 4) を変化させて、基板近傍の水素ラジカル ( $H^*$ ) 及び  $SiH^*$  の生成量の変化を調べた。

## 【 0 0 2 9 】

図 5 は、矩形波とプラズマ電位の電位差 (プラズマ電位 - 最小電位) に対する、水素ラジカル ( $H^*$ ) 量を示す 656 nm の発光強度と  $SiH$  ラジカル量を示す 414 nm の発光強度を調べた結果を示すグラフである。図 5 でも、補助電極を設置していない状態での  $H^*$  及び  $SiH^*$  の発光強度をそれぞれ 1 とした相対値で示した。

図 5 から、本実施例の堆積膜形成方法、すなわち、補助電極に印加する電圧が、少なくとも一周期のある期間だけ、原料ガスによるプラズマの電位 (プラズマ電位) よりも低くなるようにすることで、 $SiH^*$  の量を変化させることなく、効果的に  $H^*$  を生成することが可能となることが分かる。

## 【 0 0 3 0 】

## [ 実施例 4 ]

実施例 4 では、図 1 に示す構成の堆積膜形成装置を用い、実施例 1 と同様にしてステンレス基板の上にアモルファスシリコン膜を堆積して、 $n$ 、 $i$ 、 $p$  層を積層した光起電力素子の半導体膜を堆積した。

光起電力素子 ( $n$ 、 $i$ 、 $p$  層) の各層の形成条件を表 1 に示す。また、各層の形成の間には真空容器内を一度十分に真空排気してから、 $He$  ガスで数回パージを行なった。

## 【 0 0 3 1 】

表 1 に示した形成条件で  $n$ 、 $i$ 、 $p$  層を堆積した後、堆積膜を形成した基板を冷却後に装置から取り出し、公知の真空蒸着装置によってその上に 70 nm 厚の ITO 透明導電膜を全面に蒸着した。更にその上に、ピッチ 3 mm で幅 0.1 mm の櫛状に厚さ 0.1 mm の  $Ag$  の集電電極を銀ペーストのスクリーン印刷によって設け、約 30 mm 角の光起電力素子を 100 個形成した。そして、形成した 100 個の光起電力素子について、その光電変換効率を測定した。

光電変換効率はガスの流れ方向の 10 ポイント (サンプル) について、各々ポイ

ントの流れ方向に直交する 10 サンプルの平均値を求め、10 個の平均値の（最大値－最小値）／（最大値＋最小値）をもって流れ方向のバラツキとした。

【0032】

基板に対する補助電極の位置は図 6 に示したが、この 4 例の補助電極設置実験について各々上記の流れ方向のバラツキを求め、補助電極を設置しない場合の流れ方向のバラツキ（同様の手順で求めたもの）の比（補助電極有り／補助電極なし）としてその結果を表 2 に示した。更に、上記 4 例について、各々 100 個の光電変換効率と成膜速度の平均値を求め、補助電極を設置しない場合の光電変換効率と成膜速度の平均値との比（補助電極有り／補助電極なし）として併せて表 2 に示した。

【0033】

表 2 から、本実施例の堆積膜形成方法、すなわち、補助電極が少なくとも原料ガスの流れ方向に複数個配置されていることで、高い成膜速度を維持したまま、堆積膜全面の膜質の低下を起こすことなく、ガスの流れ方向の堆積膜の特性の均質化が実現することが分かる。

【0034】

【表 1】

堆積膜の名称	n層	i層	p層
○導電型及び結晶形態 膜厚(nm)	n型a-Si : 30	i型a-Si : 300	p型a-Si : 10
○原料ガスの流量(sccm)			
SiH <sub>4</sub>	300	500	10
H <sub>2</sub>	1000	1000	3000
PH <sub>3</sub>	1	なし	なし
BF <sub>3</sub>	なし	なし	0.1
○圧力(Pa)	133	133	133
○基板加熱温度	300	300	300
○高周波電力(W)	500	500	1200
周波数(Hz)	60	60	60
○補助電極印加電位			
波形及びデューティー(%)	矩形波 : 50	矩形波 : 50	矩形波 : 50
周波数(MHz)	1	1	1
電圧振幅(V)	35	35	35
プラズマ電位(V <sub>p</sub> )と印加 電圧最大値(V <sub>max</sub> )との電 位差(V <sub>p</sub> - V <sub>max</sub> )(V)	5	5	5

【 0 0 3 5 】

【表 2】

	ガス流れ方向バツキ比 (補助電極有り／補助電極なし)	平均光電変換効率比 (補助電極有り／補助電極なし)	平均成膜速度比 (補助電極有り／補助電極なし)
実験 A	0.667	1.12	1.06
実験 B	0.117	1.25	1.10
実験 C	0.711	1.05	1.04
実験 D	0.592	1.14	1.09

【 0 0 3 6 】

## 【発明の効果】

以上に説明したように、本発明によれば、大面積にわたって高品質で優れた均一性を有するアモルファスシリコン系堆積膜を、高い成膜速度で形成することが可能となる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図 1】

本発明に係る堆積膜形成方法を実施し得る堆積膜形成装置の構成の一例を示す模式図である。

## 【図 2】

本発明の実施例 1 に係る、補助電極への印加電圧振幅に対する、水素ラジカルと S i H ラジカルの発光強度を調べた結果を示すグラフである。

## 【図 3】

本発明の実施例 2 に係る、補助電極への印加電圧振幅に対する、水素ラジカルと S i H ラジカルの発光強度を調べた結果を示すグラフである。

## 【図 4】

本発明の実施例 3 に係る、補助電極への印加電圧振幅のプラズマ電位との関係を示す図である。

## 【図 5】

本発明の実施例 3 に係る、矩形波とプラズマ電位の電位差に対する、水素ラジカルと S i H ラジカルの発光強度を調べた結果を示すグラフである。

## 【図 6】

本発明の実施例 4 に係る、補助電極の基板に対する配置を示す図である。

【符号の説明】

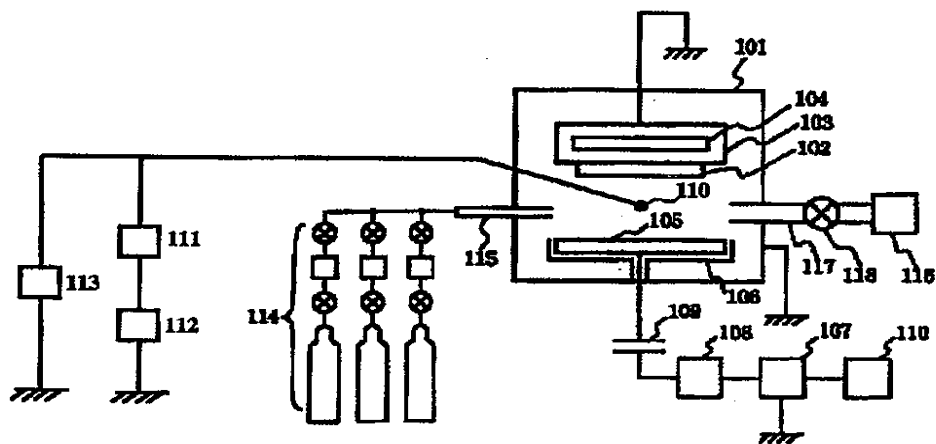
- 1 0 1 : 真空容器
- 1 0 2 : 基板
- 1 0 3 : 基板ホルダー
- 1 0 4 : ヒーター
- 1 0 5 : 放電電極
- 1 0 6 : ガード電極
- 1 0 7 : 高周波電源
- 1 0 8 : 整合回路
- 1 0 9 : ブロッキングコンデンサー
- 1 1 0 : 補助電極
- 1 1 1 : 電力増幅器
- 1 1 2 : 高周波信号発生器
- 1 1 3 : オシロスコープ
- 1 1 4 : 原料ガス供給手段
- 1 1 5 : 原料ガス導入管
- 1 1 6 : 真空排気手段
- 1 1 7 : 排気管
- 1 1 8 : 排気バルブ



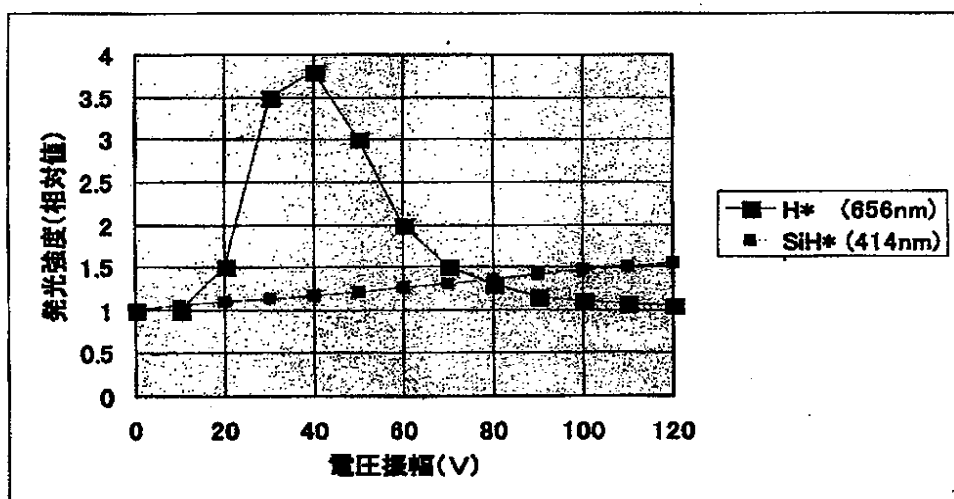
【書類名】

図面

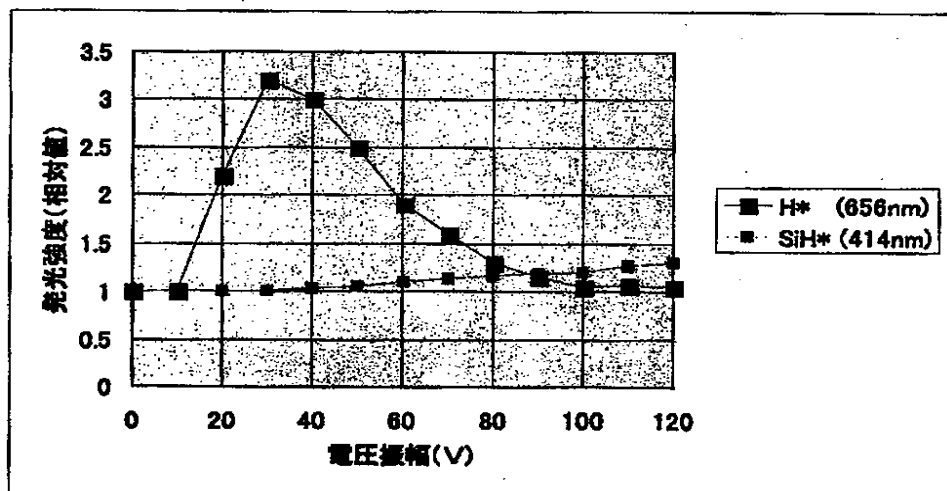
【図 1】



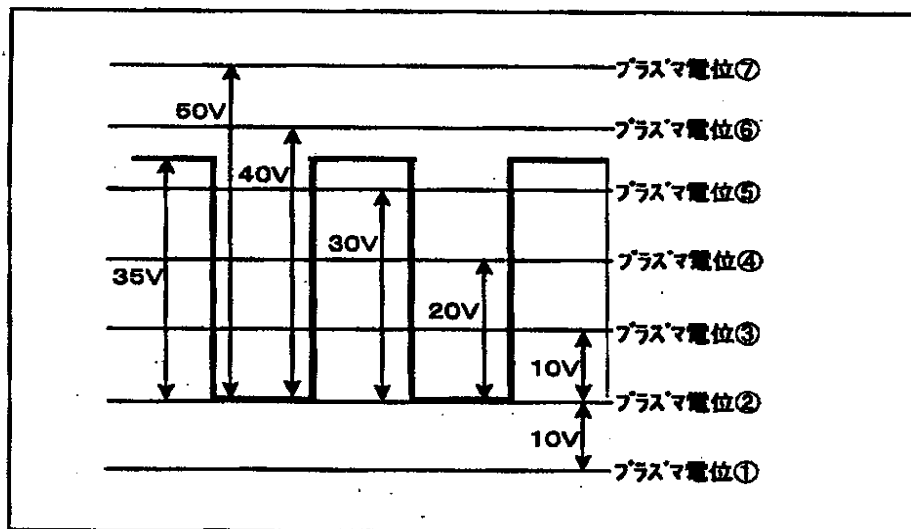
【図2】



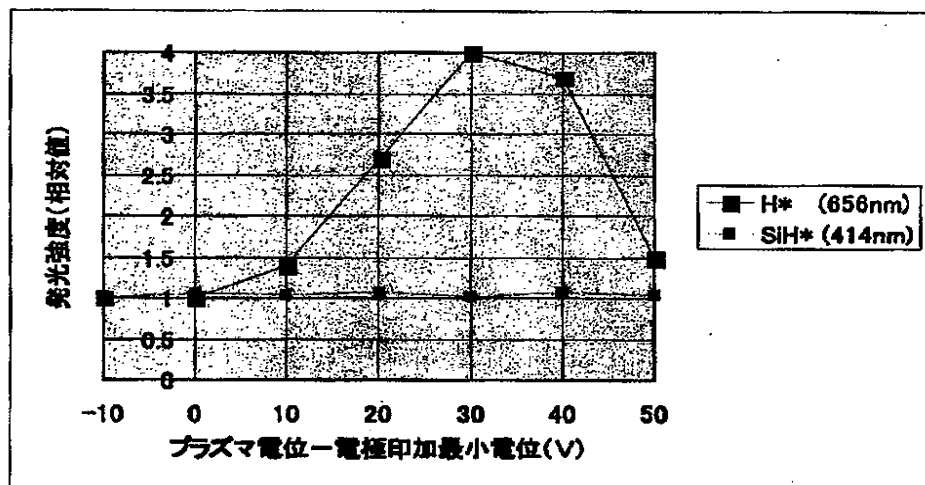
【図3】



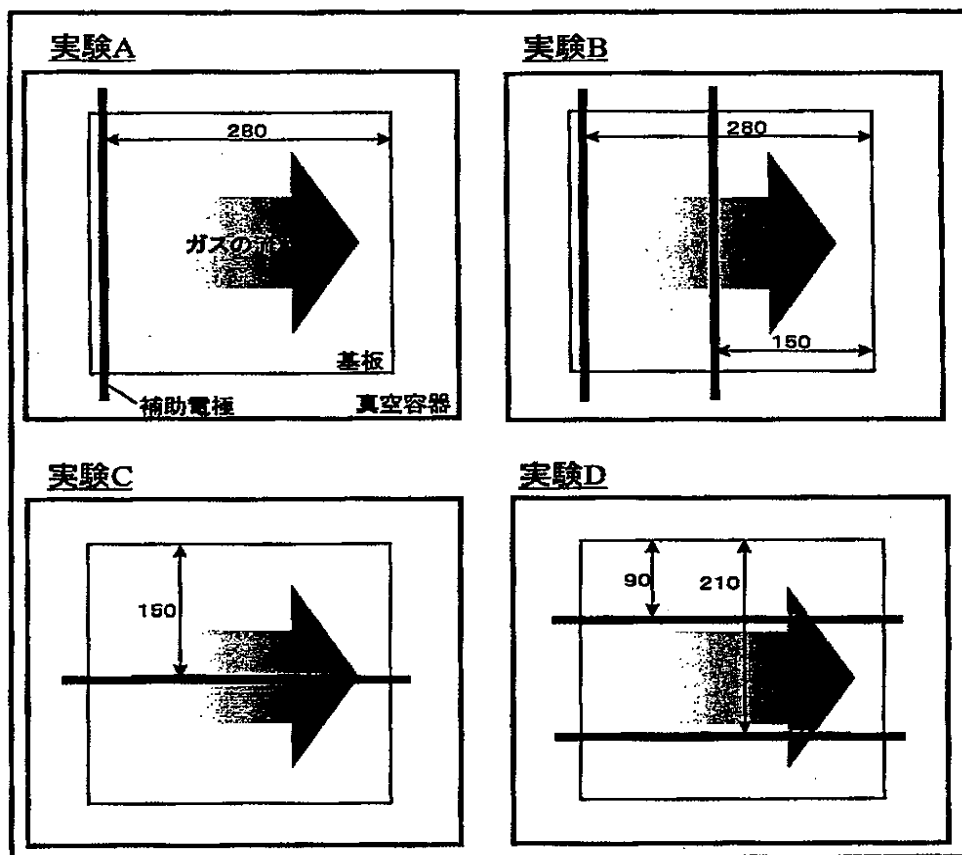
【図 4】



【図5】



【図6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 大面積にわたって高品質で優れた均一性を有するアモルファスシリコン系堆積膜を、高速で成膜することが可能な堆積膜形成方法及び堆積膜形成装置を提供する。

【解決手段】 排気手段を備えた真空容器内に放電電極を設け、水素ガスおよび少なくとも Si 元素を含有する堆積膜の原料ガスを供給し、前記放電電極に高周波電力を供給して前記原料ガスをプラズマ化し、前記真空容器内の基板上にプラズマ CVD 法により堆積膜を形成する堆積膜形成方法または装置において、前記真空容器内のプラズマ中に補助電極を配置し、該補助電極に周期的に変動する電圧を放電を起こすことなく印加し、堆積膜を形成するように構成する。

【選択図】 図 1

特2000-091199

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日 1990年 8月30日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
氏 名 キヤノン株式会社